

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 mars 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/025317 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : G01R 33/44
(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FLEURY, Marc [FR/FR]; 1, les Geais, Domaine St François d'Assise, F-78170 La Celle-Saint-Cloud (FR). DEFLANDRE, Françoise [FR/FR]; 15, rue du Général Lhéritier, F-95120 Ermont (FR).

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002544
(22) Date de dépôt international : 18 août 2003 (18.08.2003)
(25) Langue de dépôt : français
(26) Langue de publication : français
(30) Données relatives à la priorité : 02/11283 11 septembre 2002 (11.09.2002) FR
(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(74) Mandataire : ELMALEH, Alfred; Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF MEASURING ROCK WETTABILITY BY MEANS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

(54) Titre : METHODE DE MESURE DE LA MOUILLABILITÉ DE ROCHES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

(57) Abstract: The invention relates to a method of measuring rock wettability by means of low-field nuclear magnetic resonance. The inventive method essentially consists in (i) determining the water-wet porous surface and the oil-wet porous surface when the sample is saturated in water and oil using measurements of the relaxation time (T1, T2) of the sample which is placed in a nuclear magnetic resonance device and which has been previously brought to different saturation states in water or in oil, and (ii) calculating the wettability index by combining the values obtained for said surfaces. The invention can be used for the investigation or exploitation of hydrocarbon pools or for civil engineering purposes, etc.

(57) Abrégé : Méthode pour la mesure de la mouillabilité de roches par résonance magnétique nucléaire à faible champ. La méthode comporte essentiellement la détermination de la surface poreuse mouillée par l'eau et de la surface poreuse mouillée par l'huile quand l'échantillon est saturé en eau et en huile, par le biais de mesures de temps de relaxation (T1, T2) de l'échantillon placé dans un appareil à résonance magnétique nucléaire, amené préalablement à différents états de saturation en eau ou en huile, et le calcul de l'indice de mouillabilité par combinaison des valeurs obtenues des dites surfaces. Applications à l'étude ou l'exploitation de gisements d'hydrocarbures ou en génie civil, etc.



SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**METHODE DE MESURE DE LA MOUILLABILITE DE ROCHES PAR
RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE****Désignation du domaine technique**

10 La présente invention concerne une méthode de mesure de la mouillabilité d'échantillons de roches par la mesure du temps de relaxation par résonance magnétique nucléaire à faible champ.

La méthode trouve des applications notamment pour l'analyse de roches prélevées dans une formation souterraine recelant ou susceptible de receler des hydrocarbures

15 La connaissance de différents paramètres et notamment de la mouillabilité des roches, est aussi utile notamment quand on doit procéder à une récupération assistée d'une formation, par une injection d'un fluide sous pression, et que l'on doit déterminer par des tests préalables le fluide (liquide ou gaz) qui convient le mieux pour déplacer les effluents.

20 L'invention trouve aussi des applications en génie civil pour faire de l'hydrologie de terrains pour évaluer leur degré de pollution par exemple, ou encore dans le bâtiment pour tester des matériaux de construction afin notamment de décider de traitements hydrofuges par exemple.

Présentation de l'art antérieur

25 On connaît des méthodes pour déterminer la mouillabilité des roches vis à vis de l'eau et de l'huile qui peuvent y être contenues, comportant la réalisation de cycles de drainage de la roche c'est-à-dire de déplacement des fluides visant à diminuer la saturation

en eau, suivi d'une imbibition, en désignant par ce terme un déplacement des fluides permettant d'augmenter la saturation en eau (S_w) de la roche. La pression capillaire P_c en un point se définit comme la différence à l'équilibre entre la pression $P(huile)$ de l'huile et celle $P(eau)$ de l'eau. Ce paramètre n'a de sens que si les deux fluides sont en phase continue dans le milieu poreux. Pour un milieu mouillable à l'eau, seules les valeurs positives ont un sens. Par contre, lorsque le milieu a une mouillabilité mixte, les fluides peuvent rester en phase continue aussi bien pour les pressions capillaires (P_c) positives que négatives.

5 Pour une application de ce type, un cycle complet de mesure de la pression capillaire comporte généralement (Fig.1) :

- 10 a) un drainage primaire positif d'un échantillon saturé initialement en eau à 100% (courbe 1) ;
- b) une imbibition positive (courbe 2) ;
- c) une imbibition négative (courbe 3) ;
- 15 d) un drainage négatif (courbe 4) ; et
- e) un drainage secondaire positif (courbe 5).

Il existe différents types de dispositif capables de dresser les courbes de la Fig.1.

20 Dans un dispositif dit à "plaque poreuse", décrit notamment par le brevet US 4 506 542, l'échantillon de roche poreuse contenant deux fluides en phases continues, est placé dans une cellule allongée terminée à ses deux extrémités opposées par des barrières capillaires perméables à un premier fluide. Ce premier fluide est injecté sous pression au travers de la première membrane et on mesure la différence de pression entre la pression d'injection et la pression du fluide évacué à l'autre extrémité. Les pressions des deux fluides ainsi que la pression capillaire P_c sont constantes le long de l'échantillon, et la 25 saturation est supposée uniforme.

Il est également connu de procéder par centrifugation à vitesse progressive au moyen de dispositifs de centrifugation tels que ceux décrits par exemple par les brevets FR 2 772 477 (US 6 185 985) ou FR 2 763 690 ou encore dans les brevets EP 603 040 (US 5 463 894) ou FR 2 798 734) du demandeur.

L'échantillon initialement saturé avec un premier liquide (de la saumure par exemple) est placé (Fig.10) dans un récipient ou godet allongé A contenant un deuxième fluide de densité différente de l'huile par exemple). Le godet A est fixé au bout d'un bras tournant B, et on lui applique une force centrifuge de façon à étudier les déplacements des fluides dans l'échantillon au cours d'au moins deux phases distinctes. Durant une première phase de drainage, on soumet alors l'ensemble à une force centrifuge dirigée suivant la longueur du récipient de manière à exercer sur lui une force d'expulsion qui tend à faire sortir une partie du premier fluide. Le champ de pression créé par la centrifugation s'exprime en fonction de la densité ρ , du rayon R et de la vitesse angulaire ω , par la relation : $1/2 \omega^2 \cdot \rho (R_{max}^2 - R^2)$, pour chaque fluide. On impose que la pression des deux fluides à la sortie de l'échantillon soit la même et qu'elle s'annule à la sortie. Dans le même temps, le deuxième fluide pénètre à l'intérieur de l'échantillon. Les deux fluides se déplacent à l'intérieur de l'échantillon jusqu'à une position d'équilibre où la force due à la pression capillaire dans les pores, compense la force centrifuge exercée. Une sonde de mesure, est placée dans le godet, sur le côté de l'échantillon. La sonde peut être de type capacitif par exemple et comporter une tige métallique, isolée par une gaine en céramique. On mesure la capacité entre la tige et le fluide conducteur (la saumure), qui est proportionnelle à la hauteur immergée. Avec ce moyen de mesure, la précision de mesure est de 1,5% du volume poreux. La sonde détecte la position de l'interface entre les deux liquides dans le godet et transmet les signaux de mesure à un automate E de commande et d'acquisition de signaux de mesure regroupant des moyens hydrauliques de circulation des liquides et un appareil d'acquisition

Dans la phase de ré-imbibition, on diminue la vitesse de façon à étudier la réintégration du fluide initial dans l'échantillon. Les saturations locales mesurées avec ce type de dispositif, sont calculées par un programme d'inversion à partir de la quantité totale d'eau expulsée hors de l'échantillon.

Suivant une autre méthode dite "dynamique", on place un échantillon dans une cellule allongée terminée à ses deux extrémités par des membranes perméables à l'eau. A une première extrémité, on injecte directement de l'huile sous pression dans l'enceinte. De l'eau y est également injectée mais cette injection est effectuée au travers de la membrane et à une pression inférieure. A l'extrémité opposée, l'huile est évacuée directement alors que l'eau sort au travers de la membrane terminale. En réglant les débits d'injection d'huile

et d'eau, on s'arrange pour que la pression capillaire soit la même à l'entrée de l'enceinte qu'à sa sortie, ce qui entraîne une saturation uniforme pouvant être déduite du bilan des fluides. La pression capillaire est obtenue par exemple en mesurant la différence entre les pressions de l'huile et de l'eau à la sortie de l'enceinte. Une telle méthode est décrite 5 notamment par Brown H.W. in "Capillary Pressure Investigations" Petroleum Transaction AIME, vol. 192, 1951. Des exemples de mise en œuvre sont décrits par exemple dans les brevets EP 729 022 (US 5 698 772) ou EP-A- 974 839 (US 6 229 312) du demandeur.

On connaît également une méthode dite semi dynamique dans laquelle on confine 10 un échantillon de roche imbibé avec un premier fluide dans une cellule close, on injecte un autre fluide sous pression à une première extrémité de l'enceinte et on balaie l'extrémité opposée par un fluide à basse pression mis en circulation par des moyens de pompage qui entraîne au dehors le fluide drainé. Le dispositif comporte des moyens de mesure de la 15 pression et la saturation de l'échantillon différents de sa longueur, la quantité de fluide évacué et la résistivité électrique de l'échantillon. Cette méthode est mise en œuvre par exemple dans le brevet FR 2 708 742 (US 5 679 885) du demandeur.

Ces courbes de drainage et d'imbibition ayant été établies, il est connu de calculer les indices de mouillabilité WI à partir des aires A_d et A_i délimitées par les courbes de pression capillaire positives et négatives, comme le montre la Fig.1, par la relation

$$WI_{(USBM)} = \log \frac{A_d}{A_i}$$

20 La méthode selon l'invention

La méthode de mesure de la mouillabilité d'un échantillon de roche poreuse en présence d'eau et d'huile, selon l'invention comporte la détermination de la surface poreuse mouillée par l'eau et de la surface poreuse mouillée par l'huile quand l'échantillon est saturé en eau et en huile, et le calcul de l'indice de mouillabilité par combinaison des 25 valeurs obtenues des dites surfaces.

La détermination de la surface poreuse mouillée en eau et de la surface poreuse mouillée par l'huile quand l'échantillon est saturé en eau et en huile, est obtenue par exemple par le biais de mesures de temps de relaxation de l'échantillon placé dans un appareil à résonance magnétique nucléaire.

On détermine par exemple l'indice de mouillabilité par la relation :

$$I_{RMN} = \frac{SM_w - SM_o}{SM_w + SM_o} \text{ ou la relation } I_{RMN} = \log_{10} \frac{SM_w}{SM_o}$$

dans lesquelles SM_w est la surface poreuse mouillée par l'eau et SM_o est la surface poreuse mouillée par l'huile lorsque le milieu poreux est saturé en eau et huile.

5 Suivant un mode de mise en œuvre, on détermine l'indice de mouillabilité par les opérations suivantes :

- a) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de l'échantillon saturé en eau ;
- b) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de l'huile dans l'échantillon en présence d'eau, dans une zone proche de la saturation (Swir) de l'échantillon ;
- 10 c) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de l'eau dans l'échantillon en présence d'huile, dans une zone proche de la saturation résiduelle (Sor) ;
- d) on mesure les temps de relaxation de l'échantillon dans un état où son point de saturation à 100% en huile est atteint ; et
- e) on combine les mesures des différentes temps de relaxation pour obtenir le dit indice.

15 Suivant un mode préféré de mise en œuvre, on détermine les temps de relaxation des étapes a) à c) après application à l'échantillon d'une centrifugation.

Suivant un mode préféré de mise en œuvre, on détermine les temps de relaxation de l'étape d) après déplacement forcé des fluides dans l'échantillon placé dans une cellule de confinement.

20 De préférence, on choisit une huile dont le temps de relaxation intrinsèque (T_B) est le plus grand possible et le plus proche de l'eau, du dodécane par exemple.

Les temps caractéristiques de relaxation sont par exemple ceux qui correspondent soit au maxima des courbes de saturation soit à des valeurs moyennes des dites courbes.

25 On vérifie à l'expérience que la mesure de I_{RMN} obtenue par la méthode est aussi sensible mais nécessite bien moins de temps à établir et qu'elle est applicable à un grand nombre d'échantillons.

Présentation succincte des figures

Les caractéristiques et avantages de la méthode et du dispositif selon l'invention, apparaîtront plus clairement à la lecture de la description ci-après d'un exemple non limitatif de réalisation, en se référant aux dessins annexés où :

- 5 - la figure 1 montre des exemples de courbes de pression capillaire nécessaires à la détermination de l'indice de mouillabilité classique U_{SBM} (United States Bureau of Mines) ;
- les figure 2a et 2b montrent respectivement la distribution des temps de relaxation T_2 pour une roche mouillable à l'eau saturée en eau et en huile, et une représentation de la 10 distribution de phase (matrice en hachuré, eau en gris clair et huile en gris plus foncé) ;
- les figure 3a et 3b montrent respectivement la distribution des temps de relaxation T_2 pour une roche de mouillabilité intermédiaire saturée en eau et en huile (même partie centrale que pour la figure 2), et une représentation de la distribution de phase (matrice en hachuré, eau en gris clair et huile en gris plus foncé) ;
- 15 - la figure 4 montre sur des courbes de pression capillaire, les valeurs de saturation où les mesures de relaxation RMN sont faites ;
- la figure 5 montre un exemple de distribution des temps de relaxation T_2 aux valeurs de saturation indiquées à la figure 4 (de bas en haut : 100% eau, Sw_i , Sor et 100% dodecane) ; et
- 20 - la figure 6 montre la relation entre l'indice I_{RMN} et l'indice I_{SBM} standard ;
- la figure 7 montre schématiquement une cellule de confinement avec un circuit permanent de chauffage par circulation de fluide ; et
- la figure 8 montre schématiquement l'agencement d'un dispositif de centrifugation utilisée pour la mise en œuvre de la méthode.

25 Description détaillée de la méthode

On rappelle que la technique d'analyse RMN consiste essentiellement on le rappelle, à appliquer à un objet à tester un premier champ magnétique statique B_0 de

polarisation destiné à aligner les noyaux des protons d'hydrogène initialement orientés au hasard, suivant la direction du champ puis à un deuxième champ magnétique impulsif oscillant à la fréquence de Larmor perpendiculaire au premier créé par des bobinages excités par un signal de commande pour réaliser une expérience de résonance magnétique nucléaire. Quand ce champ impulsif cesse, le retour des noyaux vers leur état initial ou relaxation, engendre des signaux électromagnétiques (échos) qui sont détectés et analysés. A partir des caractéristiques d'amplitude de ces signaux, on détermine la présence de paramètres physiques de l'objet.

On propose de définir un nouvel indice de mouillabilité construit en combinant des 10 valeurs de la surface poreuse SM_w mouillée par l'eau et de la surface poreuse SM_o mouillée par l'huile lorsque le milieu poreux est saturé en eau et huile. L'indice peut être calculé par exemple par la relation suivante :

$$I_{RMN} = \frac{SM_w - SM_o}{SM_w + SM_o} \quad (1a)$$

ou encore par la relation :

$$15 \quad I_{RMN} = \log_{10} \frac{SM_w}{SM_o} \quad (1b)$$

Les quantités SM_w et SM_o sont obtenues par exemple par la mesure du temps de relaxation dominant dans une expérience de résonance magnétique nucléaire à faible champ.

En effet, dans une telle expérience, la relation fondamentale liant le temps de relaxation longitudinal T_1 ou transversal T_2 à la surface S et au volume de ce pore est la suivante :

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1B,2B}} + \rho_{1,2} \frac{S}{V} \quad (2)$$

où $T_{1B,2B}$ est le temps de relaxation du fluide hors du milieu poreux. Fondamentalement, cette relation provient du fait que les molécules dans le pore subissent des mouvements de diffusion et interagissent avec la paroi poreuse pendant le temps de mesure (le temps de

relaxation typique est de l'ordre de 100 ms). Les interactions de surface sont rassemblées dans le coefficient $\rho_{1,2}$ appelé relaxivité de surface. Nous avons négligé par ailleurs un terme de gradient qui est important lorsque la mesure est faite à haut champ magnétique ($>0.1\text{T}$). La relation 2 est strictement valable pour un pore saturé d'un seul fluide. En 5 général, les milieux poreux naturels présentent une distribution de tailles de pore et donc du rapport S/V. On observe ainsi en général une distribution des temps de relaxation mais ceci ne modifie pas la méthode décrite ici.

Lorsque deux fluides sont présents dans un pore au sein du milieu poreux, le même mécanisme physique de diffusion est valable, mais la distribution des deux fluides vis à vis 10 de la surface poreuse a une importance cruciale. Par exemple, lorsque le milieu est mouillable à l'eau, l'eau se trouve en surface et interagit avec elle, tandis que l'huile se trouve à l'intérieur du pore et n'interagit pas avec la surface. Lorsque l'on mesure la distribution des temps de relaxation pour un tel système, on observe le résultat de la figure 2a. L'eau est marquée par des temps de relaxation plus courts qu'à la saturation 100% en 15 eau, car le volume d'eau V a diminué (voir équation 1). L'huile est caractérisée par un temps de relaxation qui est le même que si la mesure était faite hors milieu poreux ($T_{1B,2B}$) car il n'y a pas d'interaction avec la surface poreuse. Il est par ailleurs connu que les interactions à l'interface eau/huile ne donnent pas lieu à une relaxation différente de celle 20 de l'huile hors milieu poreux, à condition que l'huile considérée soit légère (par une huile raffinée tel le dodecane). Schématiquement, la distribution de phase est représentée à la figure 2b. Lorsque le même milieu poreux a une mouillabilité différente, non franche à l'eau, la distribution des temps de relaxation est modifiée (figure 3a). Essentiellement, le 25 temps caractéristique de l'huile sera plus faible du fait d'une interaction de l'huile à la surface poreuse car l'eau n'est plus en premier voisin de la surface. On représente la distribution possible des deux fluides à la figure 3b. Un tel effet a été obtenu en utilisant les procédures standards permettant de reproduire les propriétés de surface de roches provenant d'un réservoir pétrolier : nettoyage puis vieillissement dans l'huile réservoir à la température du réservoir à la saturation irréductible en eau.

Ainsi, on généralise la relation (2) à un système diphasique eau-huile. Pour l'eau, 30 nous avons :

$$\frac{1}{T_{1w,2w}} = \frac{1}{T_{1Bw,2Bw}} + \rho_{1w,2w} \frac{SM_w}{V_w} \quad (3)$$

et pour l'huile :

$$\frac{1}{T_{1o,2o}} = \frac{1}{T_{1Bo,2Bo}} + \rho_{1o,2o} \frac{SM_o}{V_o} \quad (4)$$

On peut donc déterminer les quantités SM_w et SM_o par la mesure des temps de relaxation T_1 ou T_2 en milieux poreux, des temps de relaxation T_{1B} ou T_{2B} des fluides hors milieux poreux, des volumes liquides V_o ou V_w présents dans le milieux poreux. Les constantes d'interaction ρ peuvent être déterminées séparément, mais nous verrons que seul le rapport de ces constantes est nécessaire.

En introduisant les relations 3 et 4 dans la relation de base 1, nous obtenons :

$$10 \quad I_{RMN} = \frac{Sw \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_{bw}} \right) - C\rho So \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_{bo}} \right)}{Sw \left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_{bw}} \right) + C\rho So \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_{bo}} \right)} \quad (5)$$

où $Sw = V_w/V_p$ est la saturation en eau,

$So = V_o/V_p$ est la saturation en huile

V_p le volume poreux

$C\rho = \frac{\rho_w}{\rho_o}$ est le rapport des relaxivités pour les surface mouillées par l'eau (w) et par l'huile (o). Pour alléger la notation, les indices 1 et 2 ont été supprimés.

Il reste donc à déterminer les saturations les plus appropriées pour mesurer les quantités SM_w et SM_o . Pour des raisons liées au calcul des distributions de temps de relaxation, on choisira la saturation irréductible en eau (Sw_i , figure 4) pour déterminer la surface mouillée par l'huile en présence d'eau (SM_w), et la saturation résiduelle en huile (So_r , figure 4) pour déterminer la surface mouillée par l'eau en présence d'huile. On choisit également une huile dont le temps de relaxation intrinsèque (T_B) est le plus grand possible et le plus proche de l'eau. En effet, si T_B est trop faible, la méthode sera limitée à

des milieux poreux dont le rapport S/V est grand (des tailles de pore petites), ou à des milieux dont la relaxivité de surface est grande. Le dodecane par exemple est une huile raffinée qui est adaptée à la mesure proposée car son temps de relaxation intrinsèque (T_{Bo}) est de 1 s, proche du temps de relaxation de l'eau (T_{Bw} , environ 2.7 s). Il faut en général 5 exclure les huiles pétrolières brutes car elles ont des temps de relaxation trop faibles et possèdent également une distribution de temps de relaxation qui gêne considérablement l'analyse. Les détails pratiques du calcul sont détaillés ci-dessous.

A partir de la distribution des temps de relaxation aux différentes saturations (voir l'exemple de la figure 5), on peut facilement déterminer le temps de relaxation correspondant au pic dominant (T_w à S_{or} , T_o à S_{wi}), et ce sont ces valeurs que l'on utilise dans la relation 5. Il est connu que la détermination du temps de relaxation dominant est robuste et dépend peu du procédé de calcul des distributions. On note que le pic dominant correspond à celui de l'huile à S_{wi} , et à l'eau à S_{or} . La présence du deuxième fluide à ces différentes saturations est importante du point de vue physique mais perturbe peu le calcul. 10 15 20 On peut montrer que quel que soit le temps de relaxation du deuxième fluide présent en faible quantité (l'eau à S_{wi} , l'huile à S_{or}), le temps de relaxation du fluide dominant fluctue peu. Cet aspect est important pour la robustesse du calcul. La figure 5 présente la distribution des temps de relaxation transversal T_2 . On peut également utiliser le temps de relaxation longitudinal T_1 mais cette mesure est moins favorable en général car $T_1 > T_2$ mais $T_{1B} = T_{2B}$ pour un fluide donné.

Pour déterminer le rapport de relaxivité de surface C_p , on utilise les temps de relaxation dominants T_{w100} et T_{o100} respectivement aux deux saturations $S_{w}=100\%$ et $S_{o}=100\%$. La formule utilisée est la suivante :

$$C_p = \frac{\rho_w}{\rho_o} = \frac{1/T_{w100} - 1/T_{Bw}}{1/T_{o100} - 1/T_{Bo}} \quad (6)$$

25 La figure 5 illustre les deux mesures effectuées. Ainsi, au total, on doit donc mesurer les distributions de temps de relaxation à quatre saturations : 100% saumure, 100% huile et les saturations extrêmes S_{wi} et S_{or} . Pour cela on pourra utiliser la technique de la centrifugation pour atteindre, en partant de $S_{w}=100\%$, S_{wi} puis S_{or} . Un palier de

rotation unique à vitesse maximale permet de les atteindre rapidement. Pour la mesure à $S_0=100\%$, on utilise une succession de déplacements miscibles en injectant un alcool puis l'huile raffinée.

Mise en œuvre

5 Pour la mise en œuvre de la méthode, on utilise par exemple un appareil de mesure RMN qui comporte classiquement (Fig.7) des aimants 1 avec un entrefer dans lequel sont placés des bobinages 2. Les bobinages sont connectés à un boîtier électronique pour engendrer les signaux excitateurs (signaux dans la gamme des radiofréquences par exemple) créant un champ électrique oscillant et acquérir la réponse de l'échantillon S aux 10 signaux excitateurs. Un dispositif de ce type est mis en œuvre par exemple dans la demande de brevet FR-A-2 823 308.

Exemple pratique de mise en œuvre

L'indice de mouillabilité est obtenu en réalisant par exemple la succession d'étapes suivantes avec un échantillon de réservoir dont la mouillabilité est intermédiaire :

15 1. On sature l'échantillon à 100% avec de la saumure de gisement et on le place dans l'appareil de mesure RMN (celui de la Fig.7-8 par exemple) pour mesurer les distributions des temps de relaxation T_1 , T_2 et en déduire le paramètre T_{w100} de l'équation 6 ;

20 2. On le place ensuite dans le dispositif de centrifugation (tel que celui schématisé à la Fig.10) et on le centrifuge à la vitesse maximale dans un godet rempli d'huile jusqu'à atteindre la saturation irréductible en eau Swir ; après quoi on mesure les distributions des temps de relaxation T_1 , T_2 dans l'appareil de RMN, de façon à en déduire T_0 de l'équation 5 ;

25 3. Placé de nouveau dans le dispositif de centrifugation, on centrifuge l'échantillon à vitesse maximale jusqu'à atteindre le point de saturation résiduelle en huile S_{0r} ; puis on le transfère dans l'appareil RMN de nouveau pour mesurer les temps de relaxation T_1 , T_2 et en déduire T_w .

4. Ceci fait, on place l'échantillon dans une cellule de confinement telle que celles décrites dans les brevets précités et on injecte un solvant miscible à l'eau et à l'huile puis de l'huile (par exemple du dodécane) jusqu'à atteindre la saturation 100% en huile. Ce point étant atteint, on mesure de nouveau les temps de relaxation T_1 , T_2 dans l'appareil RMN 5 d'où l'on déduit la valeur de T_{0100} nécessaire à la détermination de C_ρ .

On connaît ainsi tous les paramètres pour calculer le coefficient de mouillabilité I_{RMN} .

Comparaison avec l'indice I_{USBM}

La comparaison entre l'indice de mouillabilité I_{USBM} et le nouvel indice I_{RMN} 10 montre une bonne corrélation entre ces deux quantités (figure 6) pour des roches réservoir. On peut donc avantageusement remplacer la mesure de I_{USBM} par une mesure de I_{RMN} aussi sensible mais nécessitant bien moins de temps à établir et applicable à un grand nombre d'échantillons.

On a décrit un exemple de mise en œuvre où l'on utilise une méthode de 15 relaxométrie de type RMN pour mesurer la surface et le volume des pores. Cette méthode n'a cependant rien de limitatif. On peut utiliser toute autre méthode d'analyse et notamment la cryomicroscopie.

REVENDICATIONS

1) Méthode de mesure de la mouillabilité d'un échantillon de roche poreuse en présence d'eau et d'huile, caractérisée en ce qu'elle comporte la détermination de la surface poreuse mouillée en eau et de la surface poreuse mouillée par l'huile quand l'échantillon est saturé en eau et en huile, et le calcul de l'indice de mouillabilité par combinaison des valeurs obtenues des dites surfaces.

5 2 Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la détermination de la surface poreuse mouillée en eau et de la surface poreuse mouillée par l'huile quand l'échantillon est saturé en eau et en huile, est obtenue par le biais de mesures de temps de relaxation (T_1 , T_2) de l'échantillon placé dans un appareil à résonance magnétique nucléaire

10 3) Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'indice de mouillabilité est obtenu par la relation :

$$I_{RMN} = \frac{SM_w - SM_o}{SM_w + SM_o}$$

15 où SM_w est la surface poreuse mouillée par l'eau et SM_o est la surface poreuse mouillée par l'huile lorsque le milieu poreux est saturé en eau et huile.

20 4) Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'indice de mouillabilité est obtenu par la relation :

$$I_{RMN} = \log_{10} \frac{SM_w}{SM_o}$$

25 où SM_w est la surface poreuse mouillée par l'eau et SM_o est la surface poreuse mouillée par l'huile lorsque le milieu poreux est saturé en eau et huile.

5) Méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'on détermine l'indice de mouillabilité par les opérations suivantes :

a) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de l'échantillon saturé en eau ;

25 b) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de l'huile dans l'échantillon en présence d'eau, dans une zone proche de la saturation (Swir) de l'échantillon ;

- c) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de de l'eau dans l'échantillon en présence d'huile, dans une zone proche de la saturation résiduelle (Sor) ;
- d) on mesure les temps de relaxation de l'échantillon dans un état où son point de saturation à 100% en huile est atteint ; et

5 e) on combine les mesures des différentes temps de relaxation pour obtenir le dit indice.

6) Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'on mesure les temps de relaxation des étapes a) à c) après application à l'échantillon d'une centrifugation.

7) Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'on mesure les temps de relaxation de l'étape d) après déplacement forcé des fluides dans l'échantillon placé dans

10 une cellule de confinement.

8) Méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'on choisit une huile dont le temps de relaxation intrinsèque (T_B) est le plus grand possible et le plus proche de l'eau.

9) Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que les temps

15 caractéristiques de relaxation sont ceux qui correspondent soit au maxima des courbes de saturation soit à des valeurs moyennes des dites courbes.

FIG.1

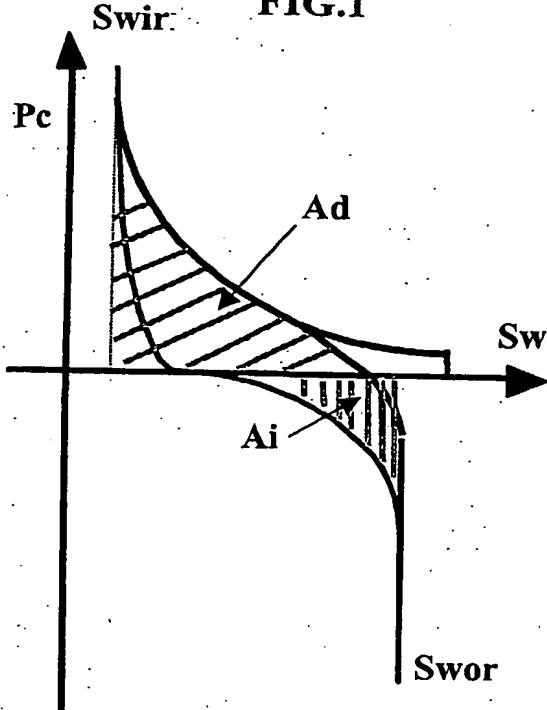


FIG.4

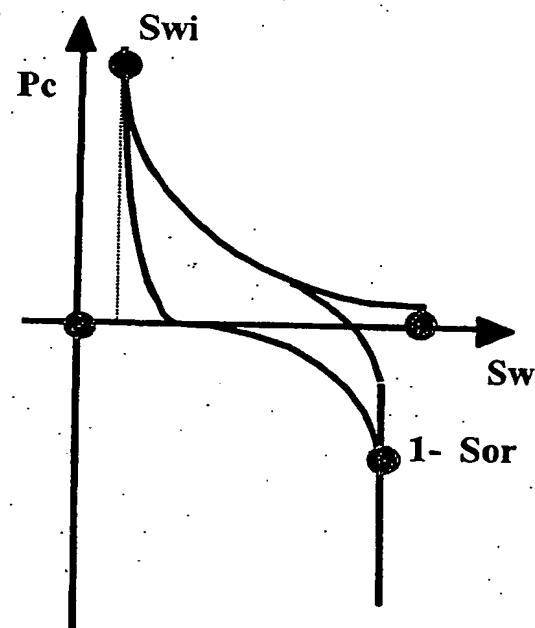


FIG.5

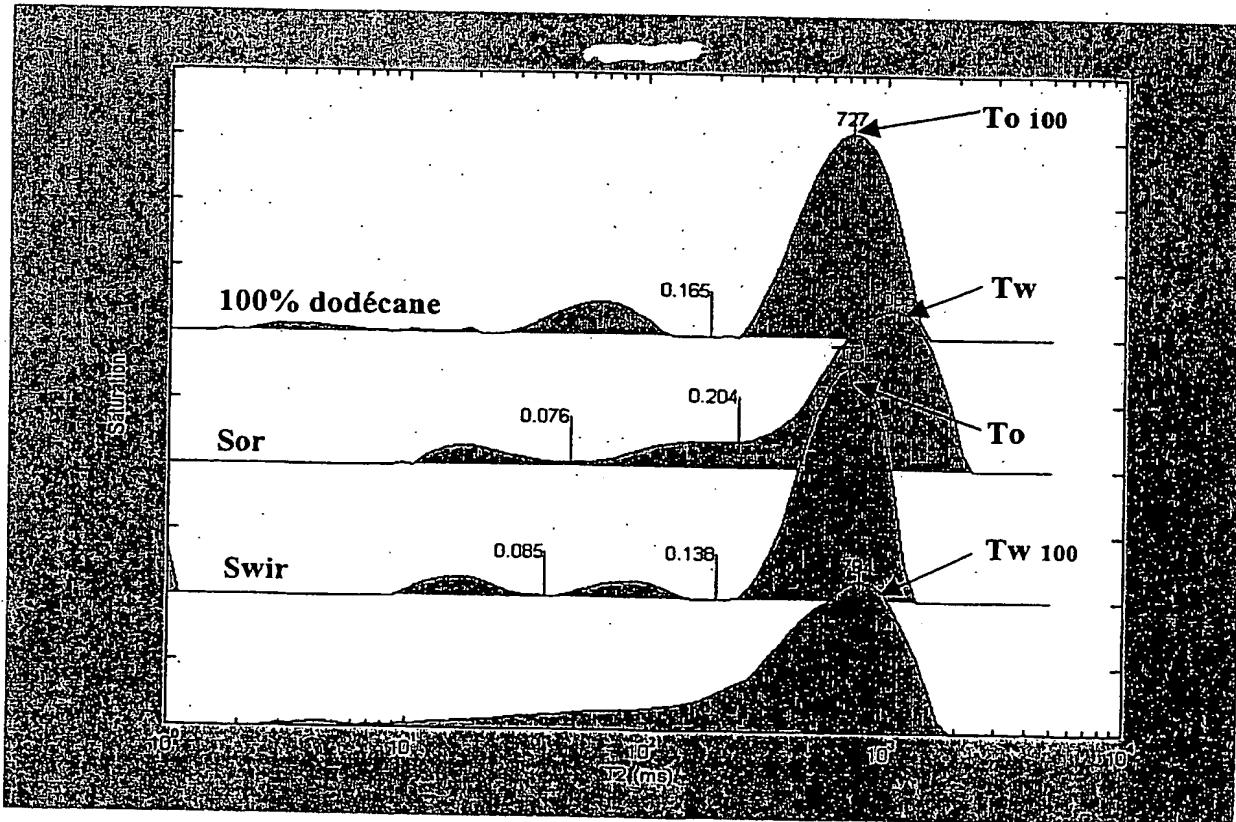


FIG.2A

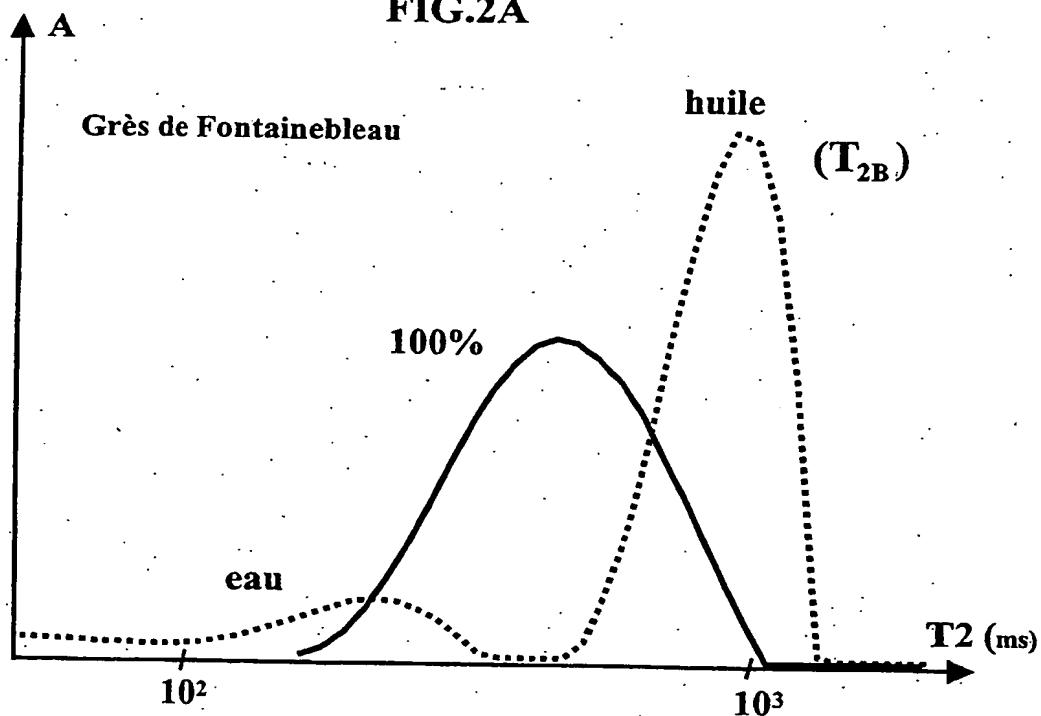


FIG.2B

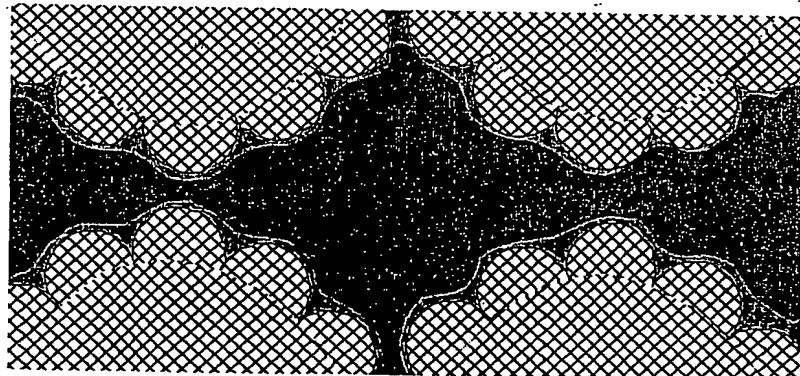


FIG.3A

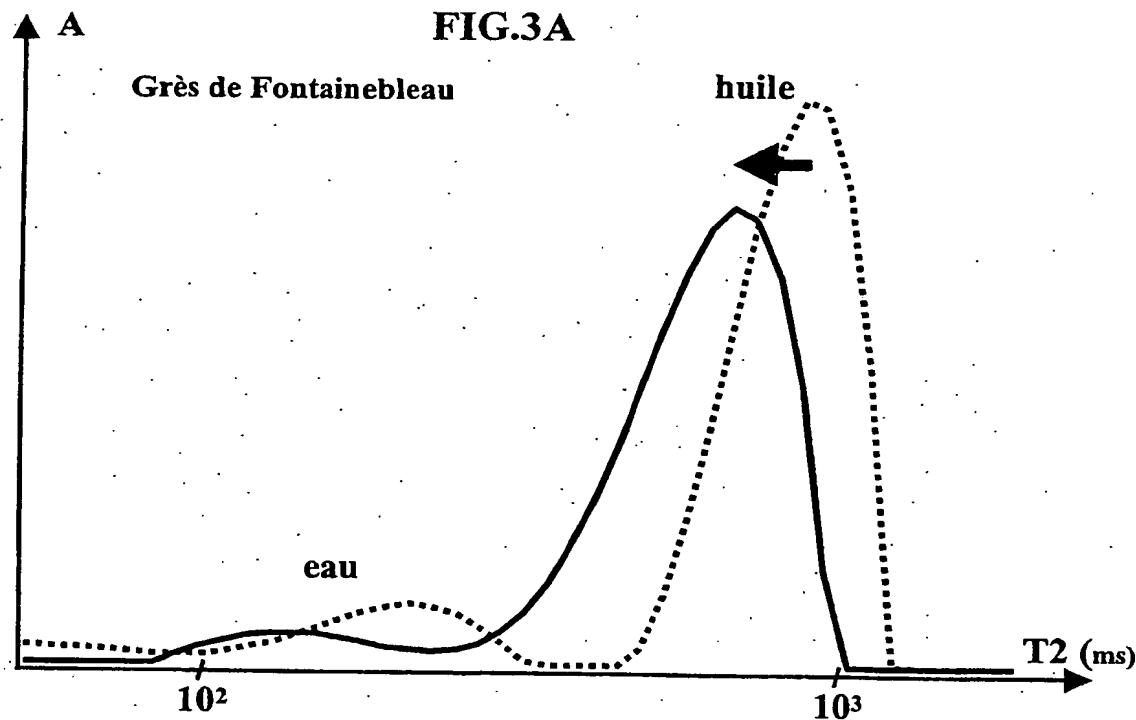


FIG.3B

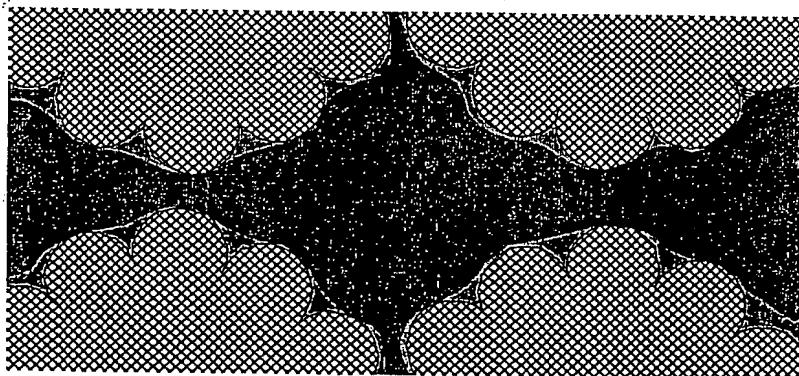


FIG.6

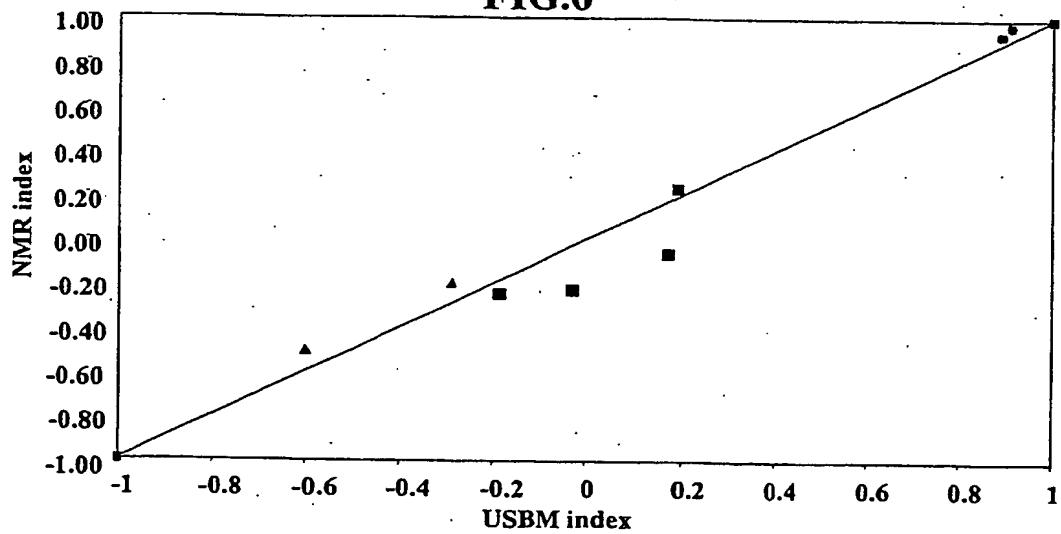


FIG.7

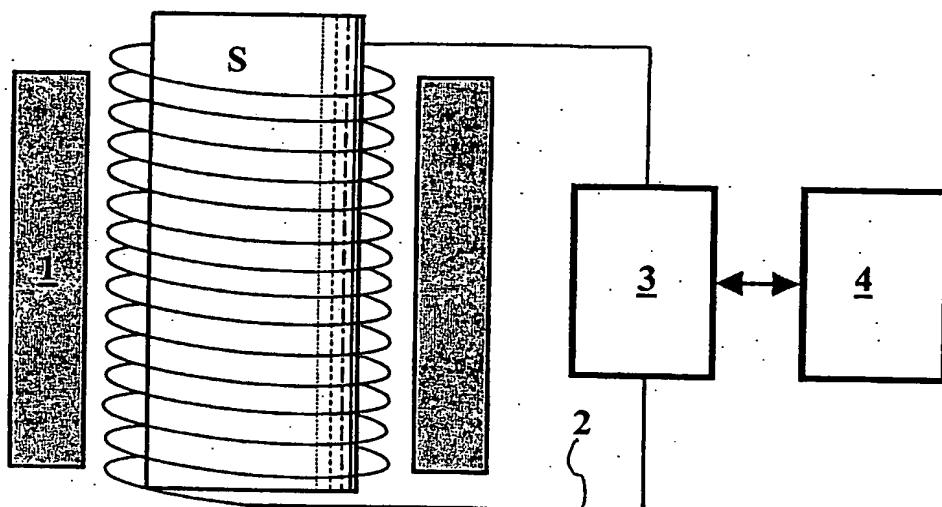
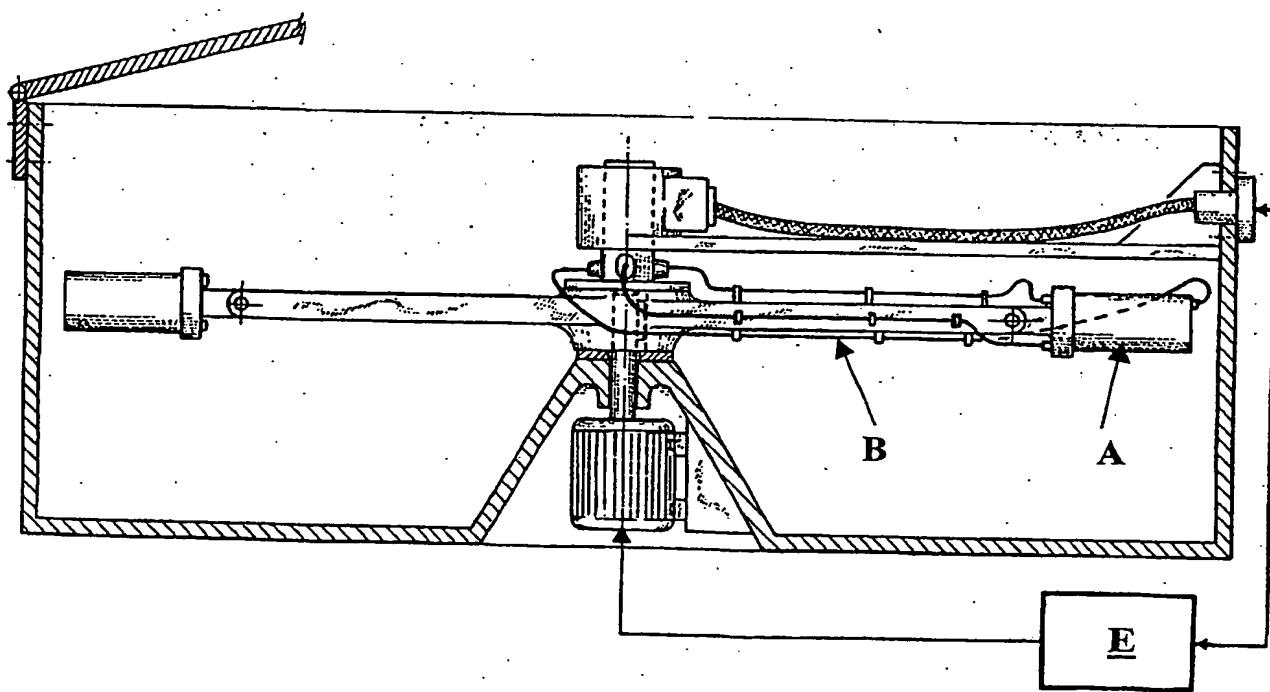


FIG.8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02544

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01R33/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01R G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 4 543 821 A (L.A. DAVIS) 1 October 1985 (1985-10-01) | 1 |
| A | column 1, line 16 - line 30 column 2, line 7 -column 5, line 17 --- | 2-9 |
| A | WO 01 42817 A (SCHLUMBERGER LTD) 14 June 2001 (2001-06-14) page 3, line 1 -page 6, line 15 page 8, line 9 -page 18, line 19 page 29, line 21 -page 31, line 12 --- | 1-9 |
| A | US 2002/067164 A1 (VENKATARAMANAN ET AL) 6 June 2002 (2002-06-06) page 1, paragraph 9 -page 4, paragraph 45 --- | 1-9 |
| | | -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2004

Date of mailing of the international search report

05/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Volmer, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02544

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | EP 0 974 839 A (INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE) 26 January 2000 (2000-01-26) cited in the application column 2, line 28 -column 4, line 11 column 7, line 22 -column 10, line 7 ----- | 1-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR02544

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|--|--|--|
| US 4543821 | A 01-10-1985 | NONE | | |
| WO 0142817 | A 14-06-2001 | US 6522136 B1 AU 2053101 A EP 1236057 A1 WO 0142817 A1 US 6570382 B1 | | 18-02-2003 18-06-2001 04-09-2002 14-06-2001 27-05-2003 |
| US 2002067164 | A1 06-06-2002 | US 6570382 B1 AU 8067801 A AU 8067901 A CA 2416511 A1 EP 1301808 A2 EP 1301810 A2 NO 20030223 A NO 20030224 A WO 0208795 A2 WO 0208789 A2 US 2002105326 A1 | | 27-05-2003 05-02-2002 05-02-2002 31-01-2002 16-04-2003 16-04-2003 20-03-2003 20-03-2003 31-01-2002 31-01-2002 08-08-2002 |
| EP 974839 | A 26-01-2000 | FR 2781573 A1 EP 0974839 A1 NO 993593 A US 6229312 B1 | | 28-01-2000 26-01-2000 25-01-2000 08-05-2001 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/02544

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G01R33/44

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G01R G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

INSPEC, PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | US 4 543 821 A (L.A. DAVIS) 1 octobre 1985 (1985-10-01) | 1 |
| A | colonne 1, ligne 16 - ligne 30 colonne 2, ligne 7 -colonne 5, ligne 17 --- | 2-9 |
| A | WO 01 42817 A (SCHLUMBERGER LTD) 14 juin 2001 (2001-06-14) page 3, ligne 1 -page 6, ligne 15 page 8, ligne 9 -page 18, ligne 19 page 29, ligne 21 -page 31, ligne 12 --- | 1-9 |
| A | US 2002/067164 A1 (VENKATARAMANAN ET AL) 6 juin 2002 (2002-06-06) page 1, alinéa 9 -page 4, alinéa 45 --- | 1-9 |
| | | -/- |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 janvier 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

05/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Volmer, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR/02544

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| A | EP 0 974 839 A (INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE) 26 janvier 2000 (2000-01-26) cité dans la demande colonne 2, ligne 28 -colonne 4, ligne 11 colonne 7, ligne 22 -colonne 10, ligne 7 ----- | 1-9 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR/02544

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | | Date de publication |
|---|------------------------|---|--|--|--|
| US 4543821 | A | 01-10-1985 | AUCUN | | |
| WO 0142817 | A | 14-06-2001 | US 6522136 B1 AU 2053101 A EP 1236057 A1 WO 0142817 A1 US 6570382 B1 | | 18-02-2003 18-06-2001 04-09-2002 14-06-2001 27-05-2003 |
| US 2002067164 | A1 | 06-06-2002 | US 6570382 B1 AU 8067801 A AU 8067901 A CA 2416511 A1 EP 1301808 A2 EP 1301810 A2 NO 20030223 A NO 20030224 A WO 0208795 A2 WO 0208789 A2 US 2002105326 A1 | | 27-05-2003 05-02-2002 05-02-2002 31-01-2002 16-04-2003 16-04-2003 20-03-2003 20-03-2003 31-01-2002 31-01-2002 08-08-2002 |
| EP 974839 | A | 26-01-2000 | FR 2781573 A1 EP 0974839 A1 NO 993593 A US 6229312 B1 | | 28-01-2000 26-01-2000 25-01-2000 08-05-2001 |